Ueber
Harnstoffderivate des Diacetonamins.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

VON DER PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

FRIEDRICH-WILHELMS-UNIVERSITÄT ZU BERLIN

GENEHMIGT

UND

NEBST DEN BEIGEFÜGTEN THESEN

ÖFFENTLICH ZU VERTEIDIGEN

AM 16. DECEMBER 1897

VON

Henry W. F. Lorenz

aus Springfield, Ohio, U. S. A.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

OPPONENTEN:

Hr. cand. phil. Frederick W. Fink.
- cand. phil. Louis W. Bosart jr.
- Dr. phil. Ernst Schultze.

BERLIN

DRUCK VON E. EBERING

Linkstrasse 16.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535723_0145

Meinen lieben Eltern

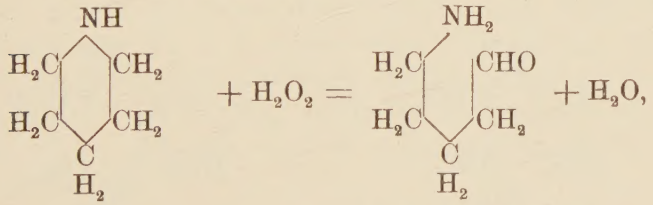
in Dankbarkeit gewidmet.

Einleitung.

Die Amidoaldehyde und -Ketone gehören zu den reaktionsfähigsten Körpern, infolge der gleichzeitigen Anwesenheit zweier so leicht zu Kondensationen geneigten Atomgruppen, wie es die Amido- und die Aldehyd- resp. Ketongruppe sind.

Die genannten Verbindungen sind insbesondere durch die Fähigkeit ausgezeichnet, sich leicht in ringförmig konstituierte Körper überführen zu lassen.

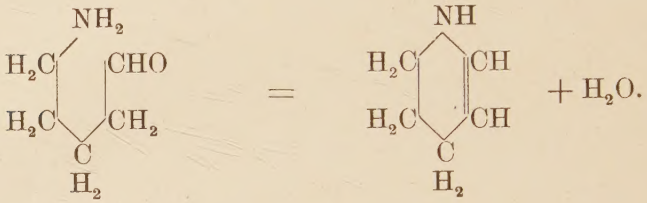
Die δ-Amidoaldehyde, welche von Wolffenstein[1] aus dem Piperidin und dessen Homologen durch Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd erhalten worden sind,



gehen durch Behandlung mit Aetzkali leicht wieder unter Ringschliessung in Piperidinderivate über.

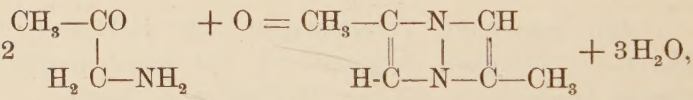
1. Wolffenstein, Ber. **28**, 1459; 2273.

So liefert der einfachste Aldehyd dieser Reihe, der Amidovaleraldehyd das Tetrahydropyridin[1],



Die α-Amidoaldehyde und -Ketone kondensieren sich unter dem Einflusse oxydierender Agentien leicht mit sich selbst, indem zwei Moleküle zusammentreten und Pyrazine entstehen.

Man erhält so aus dem Amidoaceton, nach der Gleichung

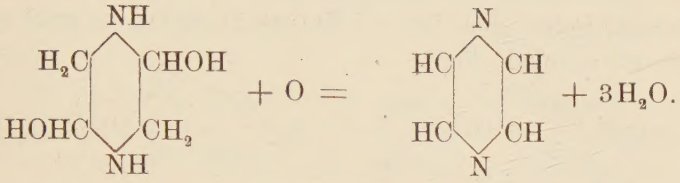


das Dimethylpyrazin[2], und aus dem Acetalamin unter intermediärer Bildung des Amidoacetaldehyds das Pyrazin[3] selbst.

I.

1. Wolffenstein, Ber. **25**, 2781.
2. Gabriel u. Pincus, Ber. **26**, 2205.
3. Wolff, Ber. **26**, 1832.

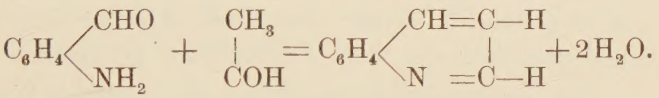
II.



Man hat ferner die Amidoaldehyde und Amidoketone dadurch in ringförmige Verbindungen übergeführt, dass man sie mit solchen Körpern kombinierte, welche sowohl der Amido- als der Karbonylgruppe zu Kondensation geeignete Atomgruppierungen darboten.

Hierauf beruht die Friedländersche[1] Chinolinsynthese, aus 0-Amidobenzaldehyd und Acetaldehyd.

Die Synthese besteht darin, dass die Aldehydgruppe des Amidobenzaldehyds mit der Methylgruppe des Acetaldehyds, und gleichzeitig die Karbonylgruppe des letzteren mit der Amidogruppe des Amidobenzaldehydes unter Wasseraustritt sich kondensieren,



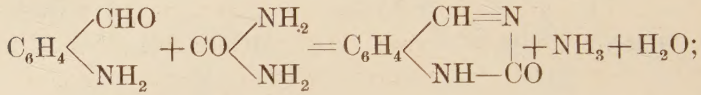
Diese Synthese ist weiterer Anwendungen fähig, indem sowohl der 0-Amidobenzaldehyd durch ähnliche Verbindungen wie z. B. Amidoacetophenon ersetzt, als auch an Stelle des Acetaldehyds überhaupt solche Verbindungen treten können, welche die Atomgruppierung CH_2—CO — enthalten, als z. B. Acetessigester, Malonsäureester, etc.

In Derivate eines anderen Ringsystems, des Chinazolins, lässt sich der 0-Amidobenzaldehyd ebenfalls leicht überführen.

---

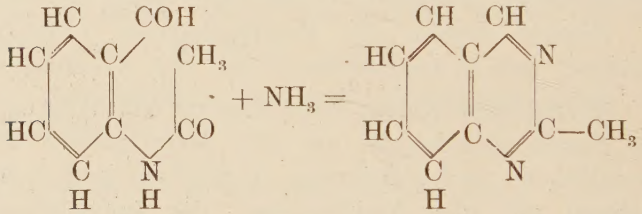
1. Friedländer, Ber. **15**, 2574; 16, 1833; **25**, 1752.

Kombiniert man ihn mit den Elementen der Cyansäure, indem man ihn mit Harnstoff erhitzt, so geht er in Chinazolon[1] über.



während Alkylchinazoline entstehen, wenn man seine Acidylderivate mit Ammoniak erhitzt.

So entsteht das α-Methylchinazolin[2] aus dem Acetylamidobenzaldehyd nach folgender Gleichung



Zu Derivaten des Isochinolins kann man leicht von dem vorhin schon erwähnten Abkömmling des Amidoacetaldehydes, dem Amidoacetal, gelangen.

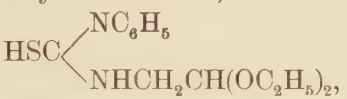
Das Isochinolin[3] selbst entsteht auf folgendem Wege: Man führt das Amidoacetal durch Benzaldehyd in das Benzylidenamidoacetal über, welch letzteres durch Schwefelsäure unter intermediären Bildung von Benzylidenamidoacetaldehyd und Abspaltung von Wasser und Alkohol das Isochinolin liefert.

1. Gabriel u. Pincus, Ber. **28**, 1037.
2. Weddige, Ber. **22**, 1668; 2933.
3. Pomeranz, Ber. **27**, R. 628; Ber. **28** 764.

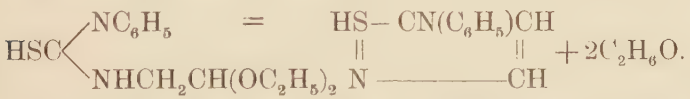
Ersetzt man in dieser Reaktion den Benzaldehyd durch ähnliche Aldehyde, so gelangt man zu substituierten Isochinolinen.

Es ist hierbei durch Ersatz von Benzaldehyd durch Piperonal gelungen, zum Methylendioxyisochinolin,[1] und von diesem durch Methylierung und darauffolgende Reduktion zum Hydrastinin[1] (einer dem Alkaloid Hydrastin nahestehenden Verbindung) zu gelangen.

Zur Darstellung wieder anderer ringförmiger Gebilde, zu Glyoxalinen, ist man von dem Amidoacetal und dem Amidoaceton ausgehend dadurch gekommen, dass man die Amidokörper mit Senfölen oder Cyansäure oder Sulfocyansäure in Reaktion treten liess. Marckwald und Wohl erhielten z. B. durch Kombination des Amidoacetals und Phenylsenföls den Acetalyl[2] phenylthioharnstoff,[3]



welcher unter Abspaltung von Alkohol in das Phenylglyoxalinsulfhydrat übergeht:



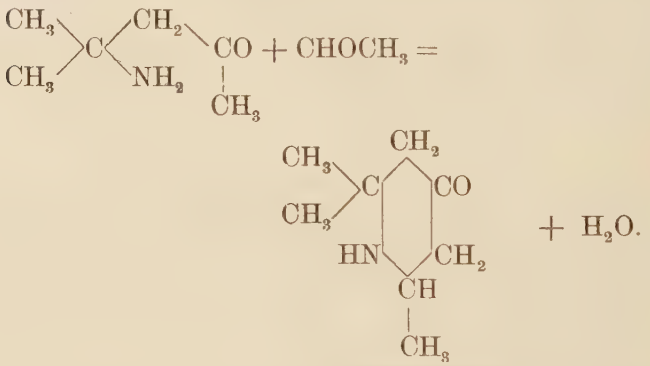
Letzteres konnte durch Oxydation mit Salpetersäure unter Abspaltung der SH-Gruppe als Schwefelsäure in das Phenylglyoxalin selbst übergeführt werden.

In ähnlicher Weise konnte auch das Amidoaceton in ein Glyoxalinderivat[4] umgewandelt werden:

1. Fritsch, A. **286**, 18.
2. Acetalyl-Rest des Acetals $(CH(OC_2H_5)_2CH_2)$ [1].
3. Wohl u. Marckwald, Ber. **20**, 568, 1353.
4. Gabriel u. Pincus, Ber. **26**, 2203.

Ein schon lange bekanntes, β-Amidoketon der aliphatischen Reihe ist das Diacetonamin, welches aus dem Aceton durch Einwirkung von Ammoniak entsteht.

Auch dieses Amidoketon ist zur Synthese ringförmiger Verbindungen schon mehrfach benutzt werden. So geht es auch unter Abspaltung eines Moleküls Wasser in Verbindungen über, die den Piperidinring[1] enthalten, wenn man es mit Aldehyden oder Ketonen in Reaktion treten lässt.



Vinyldiacetonamin.

Gleichfalls ein Pyridinderivat, nämlich das Tetrahydropyridin, liefert das Diacetonamin bei der Einwirkung auf Cyanessigester.

Eine andere Reihe ringförmig konstituierter Derivate hat kürzlich W. Traube[2] aus diesem Amidoketon erhalten, als er es mit Cyansäure, oder Phenylsenföl

---

1. Heintz, Ann. chem. Pharm. 189, 214, 191. — Fischer E., Ber. 17, 1793.

2. W. Traube, Ber. 27, 277.

kombinierte. Das cyansaure Diacetonamin geht schon in wässriger Lösung, unter Verlust eines Moleküls Wasser, in eine vom Pyrimidin als Stammsubstanz sich ableitende Verbindung über, den Anhydrodiacetonharnstoff. Das Phenylsenföl verbindet sich dagegen direkt mit dem Diacetonamin zu Diacetonphenylthioharnstoff, der unter dem Einfluss von Mineralsäuren leicht eine innere Kondensation zu der von W. Traube als Anhydro- diacetonphenylthioharnstoff bezeichneten Verbindung erleidet.

Diese zuletzt genannten Verbindungen sind bis jetzt noch nicht genau untersucht worden, weshalb ich auf Veranlassung von Herrn Dr. W. Traube ein eingehendes Studium derselben unternommen habe.

Theoretischer Teil.

Diacetonamin verbindet sich, wie in der Einleitung schon erwähnt wurde, nach W. Traube, mit Phenylsenföl, gemäss der Gleichung

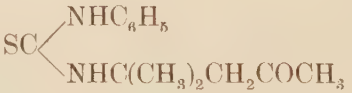
$$C_6H_5NCS + C_6H_{13}N_2O = C_{13}H_{18}N_2SO,$$

zu dem Diacetonphenylthioharnstoff.

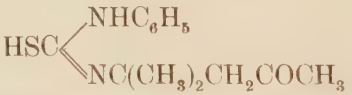
In ganz gleicher Weise reagiert das Diacetonamin, wie ich gefunden habe, auch mit den anderen Senfölen.

Den hier so entstehenden Verbindungen, z. B. der Phenylverbindung, kann wohl kaum eine andere Formel zugeschrieben werden, als eine der beiden nachstehenden tantomeren:

I.



resp. II.



Die Diacetonthioharnstoffe sind gut krystallisierende Verbindungen, die sich in Wasser und in Aether schwer, etwas leichter in Alkohol lösen.

In Alkalien und Ammoniak lösen sie sich nicht auf, zeigen also keine sauren Eigenschaften. Ob die

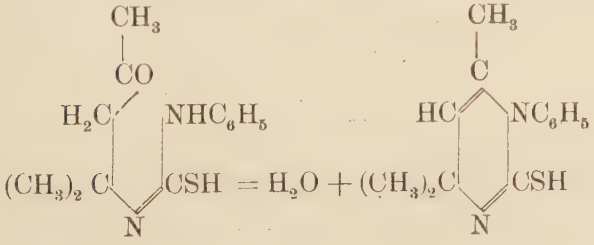
Verbindungen basische Eigenschaften besitzen, lässt sich nicht feststellen, da sie von Säuren momentan verändert und in die weiterhin erwähnten Anhydroverbindungen übergeführt werden. Die Anwesenheit einer Karbonylgruppe in den Diacetonharnstoffen dokumentiert sich in ihrer Fähigkeit, mit Phenylhydrazin und Hydroxylamin unter Wasseraustritt und Bildung von Hydrazonen resp. Oximen zu reagieren.

Bringt man die Diacetonaminthioharnstoffe mit Säuren zusammen, so spalten sie sogleich ein Molekül Wasser ab, und dasselbe geschieht, wenn man die Verbindungen längere Zeit über ihren Schmelzpunkt erhitzt. Es kann nicht zweifelhaft sein, dass diese Wasserabspaltung unter Schliessung eines 6gliedrigen Ringes von Statten geht, in ganz analoger Weise, wie 5gliedrige Ringe aus den in der Einleitung erwähnten Thioharnstoffderivaten des Acetalamins und Amidoacetons unter Abspaltung von Wasser, resp. Alkohol entstehen.

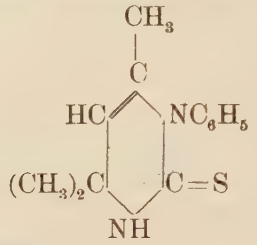
Dass die Karbonylgruppe bei der Wasserabspaltung beteiligt ist, geht daraus hervor, dass die neu entstehenden Körper, die Anhydrodiacetonharnstoffe, nicht mehr die Eigenschaft von Ketonen besitzen.

Fraglich konnte es nun sein, ob sich andererseits bei der Reaktion die SH-Gruppe oder die NH-Gruppe der Thioharnstoffe beteiligt.

Wäre letzteres der Fall, so müsste nach der Gleichung

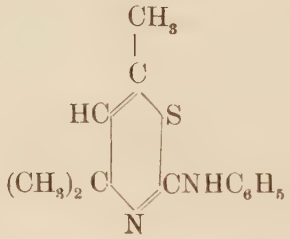


ein schwefelhaltiger Abkömmling eines hydrierten Pyrimidins enstehen, dem auch die tantomere Formel,

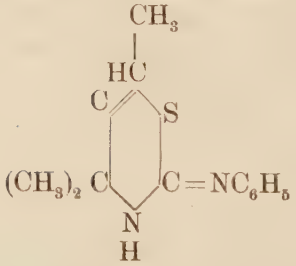


zugeschrieben werden könnte.

Wenn dagegen die SH-Gruppe in Reaktion getreten wäre, so müsste eine Verbindung entstehen, welche den Schwefel als Ringglied enthielt und welche nach der Formel



resp. der tantomeren



konstituiert sein müsste.

Wäre der Schwefel an der Ringschliessung nicht beteiligt, so hätte sich dies am einfachsten dadurch

beweisen lassen müssen, wenn es gelungen wäre, den Schwefel aus der Verbindung herauszuspalten, ohne die betreffenden Verbindungen sonst weiter zu verändern.

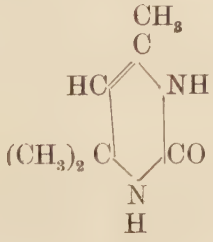
Darauf abzielende Versuche habe ich auch unternommen; doch ohne Erfolg, denn es wurde bei ihnen nicht nur der Schwefel vom Kohlenstoff losgelöst, sondern das Molekül der Anhydroverbindungen erlitt stets eine völlige Zersetzung.

Dies war der Fall, als die Verbindungen, um die SH-Gruppe als Schwefelsäure abzuhalten, mit Salpetersäure oder salpetriger Säure behandelt wurden, oder als man dieselben mit Bleioxyd oder Quecksilberoxyd und Alkali zusammenbrachte. Bei längerem Kochen mit Säuren erlitten die Körper ebenfalls tiefgehende Zersetzung.

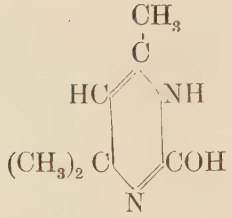
Die Behandlung der Anhydroverbindungen mit Natrium und Alkohol hatte auch nicht den gewünschten Erfolg.

Trotz der Ergebnislosigkeit dieser Versuche kann es indessen doch nicht zweifelhaft sein, dass beim Uebergang der Diacetonthioharnstoffe in ihre Anhydroverbindungen die Wasserabspaltung zwischen der Karbonylgruppe und der NH-Gruppe stattfindet, dass also der Schwefel nicht in den Ring tritt.

Hierauf weist vor allen schon die Analogie mit dem aus Diacetonamin und Cyansäure unter Wasseraustritt entstehenden Anhydrodiacetonharnstoff hin, bei dem die Ringschliessung wohl kaum in anderer Weise erfolgen kann, und der hiernach als ein Derivat eines Oxypyrimidinderivates der Formel



resp.

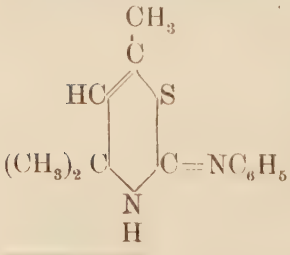


angesehen werden muss.

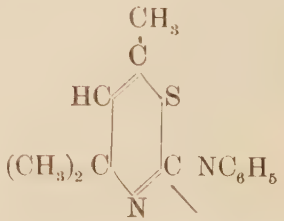
Die Oxypyrimidine zeigen nach Pinner[1] nur sehr schwach basische Eigenschaften; es ist daher nicht auffallend, dass der Anhydrodiacetonharnstoff, der den Sauerstoff allerdings in anderer Stellung enthält als die Oxypyrimidine von Pinner, überhaupt keine basischen Eigenschaften zeigt.

Dasselbe ist nun auch bei den Anhydrodiacetonthioharnstoffen der Fall. Wie bei dem Anhydrodiacetonthioharnstoff die basischen Eigenschaften des Pyrimidins durch den Sauerstoff oder die OH-Gruppe aufgehoben sind, so bei den Thioharnstoffen durch S, resp. SH.

Während so das Fehlen basischer Eigenschaften bei den Anhydrothioharnstoffen mit der Annahme der Pyrimidinformel sich gut erklären lässt, ist das nicht der Fall, wenn man die Körper als Derivate eines schwefelhaltigen Ringsystems, des Penthiazolins, ansieht. Die Verbindungen, denen dann die schon oben erwähnte Konstitutionsformeln



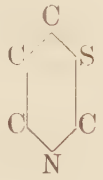
resp.



1. Pinner, Ber. 23, 3820.

zukommen würden, müssten unbedingt basische Eigenschaften besitzen, da der Schwefel als Glied eines Ringes keine acidificierenden Eigenschaften besitzt, und vielmehr die durch die beiden Stickstoff-Atome bedingten basischen Eigenschaften eines solchen Systems hervortreten müssten.

In der That besitzen auch die Verbindungen, die sich von dem Ringsystem



ableiten, also die Penthiazoline[1] und Cumothiazone[2], ausgesprochen basischen Charakter.

Die Anhydrodiacetonthioharnstoffe zeigen im Gegenteil schwach saure Eigenschaften.

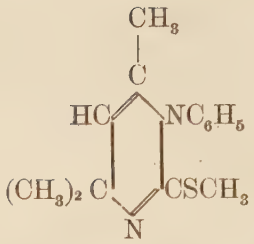
Man kann in ihnen ein Wasserstoffatom durch gewisse Metalle ersetzen, z. B. wohl charakterisierte Silberverbindungen darstellen.

Mit der Annahme eines Pyrimidinringes in den Diacetonthioharnstoffen stehen auch die bei der Methylierung der Verbindungen erhaltenen Resultate in bestem Einklang.

Bei der Methylierung muss das Wasserstoffatom von der SH-Gruppe durch Methyl ersetzt werden und eine Verbindung folgender Konstitution entstehen:

---

1. Pinner, Ber. 26, 1077, B, 24. 3848.
2. Paal u. Vanvolxem, Ber. 27, 2419.



Eine solche Verbindung wäre ein Sulfid und dürfte keine sauren Eigenschaften besitzen.

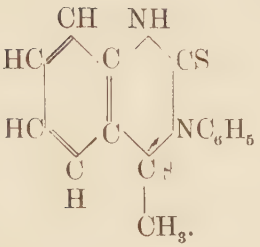
Infolge der Substitution des Wasserstoffatoms am Schwefel durch die Methylgruppe müssten im Gegenteil die basischen Eigenschaften des Pyrimidinringes wieder hervortreten. Dies ist nun auch wirklich der Fall. Die Methylverbindungen der Anhydrodiacetonthioharnstoffe, die man durch Behandlung der Harnstoffe mit Jodmethyl in der Kälte oder durch Erhitzen derselben mit Jodmethyl und Natron erhält, sind Substanzen, welche sich schon von vorn herein als Sulfide durch ihren charakteristischen, widrigen Geruch zu erkennen geben. Auch zeigen die Verbindungen nun keinerlei saure Eigenschaften, sondern sind einsäurige Basen.

Man kann hiernach also wohl die Pyrimidin-Formel für die aus dem Diacetonamin dargestellten Anhydroharnstoffe als erwiesen betrachten.

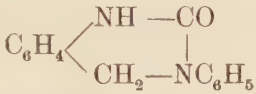
Die früher von W. Franke als Anhydrodiacetonphenylthioharnstoff bezeichnete Verbindung kann demnach als Tri-methylphenyl-anhydro-pyrimidinsulfhydrat, resp. Tri-methyl-phenyl-tetrahydrothiopyrimidin angesehen werden.

In letzterem Falle läge in der Verbindung ein ähnlich konstituierter Körper vor, wie im Phenyltetrahydrochinazolin[1]:

1. Busch, Ber. 25, 2857.



Auch dieser und der entsprechende sauerstoffhaltige Körper das Phenyltetrahydrochinazolon



besitzen keinerlei basische oder ausgesprochen saure Eigenschaften, zeigen also ein ganz gleiches Verhalten wie der Anhydrodiacetonharnstoff und die Anhydrodiacetonthioharnstoffe.

Experimenteller Teil.

I.

Diacetonphenylthioharnstoff.

Zur Darstellung des Diacetonphenylthioharnstoffs in grösseren Mengen ist es nicht zweckmässig, das Diacetonamin direkt mit dem Phenylsenföl zusammenzubringen, sondern man arbeitet besser in ätherischer Lösung. Die Einwirkung verläuft dann gelinde, und das Reaktionsprodukt scheidet sich zum grössten Teil sogleich rein aus dem Lösungsmittel ab. Der in dem Aether verbleibende Rest kann durch Verdunsten des ersteren leicht noch gewonnen werden.

Oxim des Diacetonphenylthioharnstoffs.

0,83 g Natrium werden in Alkohol gelöst, die Lösung zu 4 g Hydroxylaminchlorhydrat in Alkohol hinzugefügt und vom ausfallenden Chlornatrium abfiltriert. Zum Filtrat werden 4 g Diacetonphenylthioharnstoff hinzugefügt und am Rückflusskühler eine Stunde lang gekocht. Die Reaktion ist zu Ende, wenn in einer Probe der Lösung kein Niederschlag von Anhydroverbindung mehr auf Zusatz von Salzsäure

Umkrystallisation aus Alkohol gereinigt. Er schmilzt bei 169°.

Analyse des im Vacuum getrockneten Körpers:

I. 0,23 g Substanz lieferten 0,5654 g CO_2 und 0,1474 g H_2O.

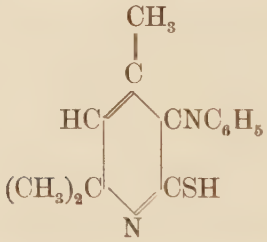
II. 0,2894 g gaben bei 19° und 751 mm Bar. 41,6 cc N.

III. 0,1621 g ergaben 0,1122 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{19}H_{24}N_4S$:	Gefunden:
C : 67,05%	67,04%
H : 7,06 -	7,12 -
N : 16,47 -	16,32 -
S : 9,41 -	9,64 -

Anhdrodiacetonphenylthioharnstoff.

Tri-methyl-phenyl-di-hydro-pyrimidin-sulfhydrat.



Zur Ueberführung des Diacetonphenylthioharnstoffs in seine ringförmig konstituierte Anhydroverbindung verfuhr ich nach den Angaben von W. Traube. Der Harnstoff wurde in heissem Wasser gelöst und ein Tropfen verdünnter Schwefelsäure hinzugefügt. Fast momentan scheidet sich dann das Kondensationsprodukt unter lebhaftem Aufwallen der Flüssigkeit als ein auch in heissem Wasser so gut wie unlöslicher, Niederschlag ab. Die Verbindung löst sich nicht in Alka-

lien und Ammoniak und ebensowenig in Säuren, ist also weder eine ausgesprochene Säure noch Base.

Bei langem Kochen mit Mineralsäuren wird sie unter Abspaltung von Mesityloxyd völlig zersetzt.

Um den Schwefel als Schwefelsäure aus der Verbindung abzuspalten, wurde sie mit verdünnter Schwefelsäure behandelt.

Beim Erwärmen damit ging sie unter stürmischer Entwickelung brauner Dämpfe in Lösung, und die Flüssigkeit zeigte einen reichen Gehalt an Schwefelsäure. Indessen war durch die Oxydation offenbar auch der übrige Teil des Moleküls angegriffen und zerstört worden, denn es liess sich aus der Flüssigkeit keine charakteristische Verbindung isolieren. Auch habe ich die Verbindung zur Entschwefelung mit Natronlauge und Bleioxyd gekocht, doch trat auch neben der Bildung von Schwefelblei völlige Zersetzung des Körpers ein. Dasselbe war auch der Fall bei der Behandlung mit Kaliumpermanganat, in der Kälte sowohl, als in der Hitze.

Silberverbindung.

$C_{13}H_{18}N_2SAg$.

2 g Anhydrodiacetonphenylthioharnstoff wurden in abs. Alkohol gelöst und etwas mehr als die berechnete Menge Silbernitrat, in abs. Alkohol gelöst, hinzugefügt. Beim Hinzufügen von alkoholischem Ammoniak fällt die Silberverbindung als hellgrauer krystallinischer Niederschlag aus. Derselbe ist so gut wie unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Von Säuren wird er unter Abscheidung des Anhydrothioharnstoffs zerlegt.

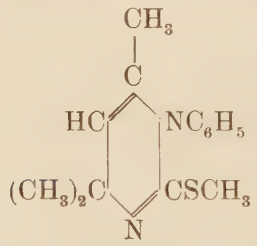
Analyse der im Vacuum getrockneten Verbindung.

I. 0,2268 g Substanz lieferten 0,0949 g AgCl.

Berechnet für $C_{13}H_{15}N_2SAg$:	Gefunden:
Ag : 31,85%	31,50%.

Verbindung des Anhydrodiacetonphenylthioharnstoffs mit Methyljodid.

Tri-methyl-phenyl-dihydropyrimidinmethylsulfid.



Der Anhydrodiacetonphenylthioharnstoff addiert leicht Jodmethyl, wenn man seine alkoholische Lösung mit dem Methyljodid im molekularen Verhältniss versetzt und diese Lösung eine Zeitlang sich ruhig selbst überlässt. Dampft man dann den Alkohol ab, so verbleibt ein Oel, das beim Anreiben mit etwas Wasser zu gelblichen Krystallen, dem Jodhydrat des Trimethyl-phenyl-dihydro-pyrimidin-methylsulfids, erstarrt.

Durch Umkrystallisation aus heissem Wasser erhält man den Körper in glänzenden farblosen Krystallen, die an der Luft allmählich oberflächlich eine gelbliche Färbung annehmen. Das Salz ist in heissem Wasser leicht, in kaltem ziemlich schwer löslich. Von Alkohol wird es sehr leicht aufgenommen.

Analyse des im Vacuum getrockneten Körpers.

I. 0,2189 g Substanz lieferten 0,3555 g CO_2 und 0,1087 g H_2O.

II. 0,2092 g gaben 0,3433 g CO_2 und 0,1042 g H_2O.

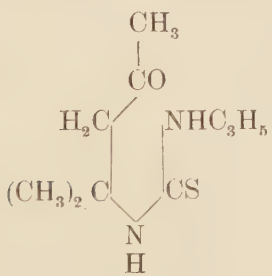
III. 0,2690 g ergaben bei 30° und 759 mm Bar. 18 cc N.

IV. 0,3150 g lieferten 0,2004 g AgO.

Berechnet für $C_{14}H_{19}N_2SJ$:	Gefunden:	
	I.	II.
C : 44,91 %	44,30 %	44,74 %
H : 5,08 -	5,15 -	5,53 -
N : 7,48 -	7,33 -	—
J : 33,90 -	34,39 -	—

Durch Natronlauge wird aus dem Salz die Base in Freiheit gesetzt. Dieselbe ist ein in Wasser untersinkendes, nicht unzersetzt destillierendes Oel von höchst widerwärtigem Sulfidgeruch.

Diacetonallylthioharnstoff.



10 g Diacetonaminoxalat werden mit einem Ueberschuss von Kalilauge in wässriger Lösung behandelt, das freiwerdende Diacetonamin mit Aether aufgenommen

und zu letzterem die entsprechende Menge (5 g) Allylsenföl hinzugefügt.

Nach einigem Stehen scheiden sich glänzende nadelförmige Krystalle des Diacetonallylthioharnstoffes unter geringer Erwärmung der estherischen Lösung ab.

Der Niederschlag wird abfiltriert und mit kleinen Mengen Aether nachgewaschen. Die Ausbeute ergab 77% der Theorie.

Bei Anwendung von einem Ueberschuss von freiem Diacetonamin (wegen der leichten Zersetzlichkeit des letzteren) ist die Ausbeute, aus dem Senföl berechnet, quantitativ.

Die Verbindung ist schwer löslich in Aether, dagegen in Wasser leichter, und in heissem Alkohol, aus welchem sie sich gut umkrystallisieren lässt, sehr leicht löslich.

Der Schmelzpunkt liegt bei 138°, wobei Gelbfärbung eintritt.

Beim Erhitzen mit kon. Schwefelsäure tritt eine weinrote Färbung ein.

Analyse der im Vacuum getrockneten Verbindung:

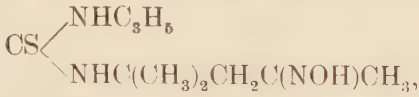
I. 0,2005 g Substanz lieferten 0,4113 g CO_2 und 0,1529 g H_2O.

II. 0,2042 g gaben bei $22^1/_2{}^0$ und 760 mm Bar. 24 cc N.

III. 0,2017 g ergaben 0,2214 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{10}H_{18}N_2OS$:	Gefunden:
C : 56,07%	55,94%
H : 8,41 -	8,47 -
N : 13,13 -	13,28 -
S : 14,95 -	15,07 -

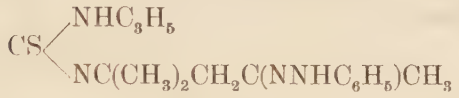
Das Oxim des Diacetonallylthioharnstoffes.



$$CS\begin{cases}NHC_3H_5\\ NHC(CH_3)_2CH_2C(NOH)CH_3,\end{cases}$$

schmilzt bei 234°.

Phenylhydrazon des Diacetonallylthioharnstoffs



$$CS\begin{cases}NHC_3H_5\\ NC(CH_3)_2CH_2C(NNHC_6H_5)CH_3\end{cases}$$

Einige Gramme des Diacetonallylthioharnstoffs wurden zu einer überschüssigen 30 prozentigen essigsauren Lösung von Phenylhydrazin hinzugefügt, das Ganze im Wasserbade einige Zeit lang erhitzt und dann bis zur Abkühlung stehen gelassen.

Die Flüssigkeit wird von dem gebildeten schmierigen Niederschlage abgegossen, letzterer in gew. Alkohol gelöst und unter Erwärmung allmählich Wasser bis zur Trübung hinzugefügt. Durch Reiben der Gefässwandung mit einem Glasstab fällt das Phenylhydrazon als gelblich krystallinischer Niederschlag aus, der sich leicht aus gew. Alkohol umkrystallisieren lässt.

Der Schmelzpunkt des Körpers liegt bei 122°. Die Ausbeute betrug 70—80% der Theorie.

Analyse des im Vacuum getrockneten Körpers:

I. 0,2084 g Substanz lieferten 0,4832 g CO_2 und 0,1491 g H_2O.

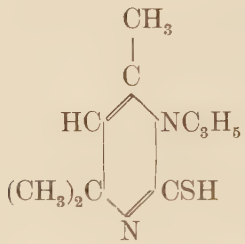
II. 0,2012 g gaben bei 26° und 758,5 mm Bar. 32,8 cc N.

III. 0,24 g ergaben 0,1812 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{16}H_{24}N_4S$:	Gefunden:
C : 63,15%	63,24%
H : 7,88 -	7,95 -
N : 18,42 -	18,05 -
S : 10,52 -	10,35 -

Anhydrodiacetonallylthioharnstoff.

Tri-methyl-allyl-dihydropyrimidinsulfhydrat.



Zur Ueberführung des Diacetonallylthioharnstoffs in die zugehörige Pyrimidinverbindung verfuhr ich wie bei der Darstellung der Phenylverbindung.

Der Harnstoff wurde in heissem Wasser gelöst oder auch bei seiner geringen Löslichkeit nur suspendiert und ein Tropfen verdünnter Schwefelsäure hinzugefügt.

Im Verlauf sehr kurzer Zeit war die Verwandlung des Harnstoffs in das Pyrimidinderivat erfolgt.

Letzteres löst sich, wie auch die Phenylverbindung, weder in Alkalien und Ammoniak noch in Säuren.

Man kann die Ueberführung des Diacetonallylthioharnstoffs in sein Anhydroderivat auch durch Erhitzen des ersteren ausführen, wenn man denselben in einem Schwefelsäurebade vorsichtig einige Grade über seinen Schmelzpunkt so lange erhitzt, bis keine Gasblasen von Wasserdampf mehr aus der Flüssigkeit entweichen.

Der Rückstand wird dann aus Alkohol umkrystallisiert und man erhält so ein Produkt, das sich in keiner Weise von dem durch Kondensation mit Mineralsäuren in wässriger Lösung erhaltenen unterscheidet. Die neue Verbindung schmilzt bei 130°.

Durch langsames Abkühlen der alkoholischen Lösung kann man besonders schöne glänzende Krystalle erhalten.

Analyse des im Vacuum getrockneten Körpers:

I. 0,2204 g Substanz lieferten 0,4942 g CO_2 und 0,1643 g H_2O.

II. 0,1932 g gaben bei 24° und 757 mm Bar. 24,6 cc N.

III. 0,2430 g ergaben 0,2919 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{10}H_{16}N_2S$.	Gefunden:
C : 61,22 %	61,11 %
H : 8,16 -	8,23 -
N : 14,28 -	14,22 -
S : 16,32 -	16,49 -

Silberverbindung.

$C_{10}H_{15}N_4SAg$.

0,2 g Anhydrodiacetonallylthioharnstoff wurden in Alkohol gelöst und etwas mehr als die berechnete Menge Silbernitrat in alkoholischer Lösung hinzugefügt. Die Silberverbindung scheidet sich als fast farbloser krystallinischer Niederschlag beim Zusatz von alkoholischem Ammoniak aus.

Derselbe ist so gut wie unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Von Säuren wird er unter Abscheidung von Anhydrothioharnstoffen zersetzt.

Analyse des im Vacuum getrockneten Körpers:

I. 0,2099 g Substanz lieferten bei 23° und 757 mm Bar. 17 cc N.

II. 0,2778 g gaben 0,1296 g AgCl.

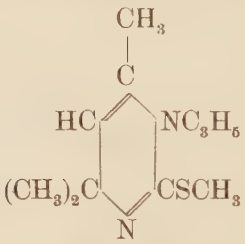
III. 0,4014 g ergaben 0,1872 g AgCl.

IV. 0,2098 g lieferten 0,3388 g AgCl.

Berechnet für $C_{10}H_{15}N_2SAg$:		Gefunden:	
	I.	II.	III.
N : 9,24 %	9,46 %	—	—
Ag : 35,64 -	35,11 -	35,09 %	35,14 %

Verbindung von Anhydrodiacetonallylthioharnstoff mit Methyljodid.

Tri-methyl-allyl-dihydro-pyrimidin-methylsulfid.



Der Anhydrodiacetonallylthioharnstoff nimmt leicht Jodmethyl auf, wenn man seine alkoholische Lösung mit Methyljodid in molekularem Verhältnisse versetzt und diese Lösung eine Zeitlang stehen lässt oder eine Stunde am Rückflusskühler erhitzt. Dampft man dann den Alkohol ab, so verbleibt ein Oel, das beim Anreiben mit etwas Wasser fest wird.

Durch Umkrystallisieren aus heissem Wasser erhält man den neuen Körper in glänzenden farblosen Krystallen. Es ist das Jodhydrat des Tri-methyl-allyl-dihydro-pyrimidin-methyl-sulfids.

Das Salz ist in heissem Wasser leicht, in kaltem ziemlich schwer löslich. Von Alkohol wird es leicht aufgenommen. Den Körper habe ich auch auf folgende Weise gewonnen.

Der Anhydroharnstoff wurde in molekularem Verhältnis mit einer Auflösung von Natriumäthylat in Alkohol gemischt und etwas mehr als die berechnete Menge Jodmethyl hinzugefügt und das Ganze bis zur neutralen Reaktion am Rückflusskühler gekocht.

Man erhielt so eine Base, welche durch Behandeln mit verdünnter Jodwasserstofflösung in ein Jodhydrat übergeführt werden konnte, welches ebenfalls den Schmelzpunkt 161° zeigte und sich auch sonst identisch mit dem obengenannten erwies.

Durch Natronlauge wird aus dem Salz die Base wieder in Freiheit gesetzt. Dieselbe ist ein in Wasser untersinkendes Oel von widrigem, unerträglichem Sulfidgeruch. Die ätherische Lösung wurde mit Chlorkalcium getrocknet, der Aether verdampft, und die Base durch Destillation im luftverdünnten Raume gereinigt.

In reinem Zustande bildet sie ein farbloses Oel, welches mit Alkohol und Aether mischbar ist.

Sie siedet unter einem Druck 580 mm Bar. bei 159°.

Base.

$C_{11}H_{18}N_2S$.

Analyse des im Vacuum getrockneten Oels:

I. 0,1920 g Substanz lieferten 0,4416 g CO_2 und 0,1522 g H_2O.

II. 0,2347 g gaben bei 20° und 742 mm Bar. 28,8 cc N.

Berechnet für $C_{11}H_{18}N_2S$:	Gefunden:
C : 62,85 %	62,72 %
H : 8,57 -	8,80 -
N : 13,33 -	13,69 -

Löst man die eben beschriebene Base in einem Ueberschuss von verdünnter Salzsäure und fügt eine Lösung von Platinchlorid hinzu, so wird ein orangegelbes Doppelsalz abgeschieden in Form prismatischer Krystalle.

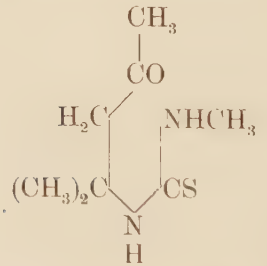
Der aus Alkohol umkrystallisierte Körper ergab bei der Analyse folgende Zahlen:

I. 0,1187 g Substanz lieferten bei 20° und 762 mm 7 cc N.

II. 0,1841 g gaben 0,0432 g Pt.

Berechnet für $(C_{11}H_{18}N_2SHCl)_2PtCl_4$:	Gefunden:
N : 6,77 %	6,52 %
PA : 23,45 -	23,42 -

Diacetonmethylthioharnstoff.



Den Diacetonmethylthioharnstoff stellt man am besten wie beim Phenyl- und Allylharnstoff angegeben dar, indem man zur ätherischen Lösung von Diacetonamin die berechnete Menge Methylsenföl zufügt. Der Thioharnstoff scheidet sich dann alsbald unter

schwacher Erwärmung des Aethers, zum grössten Teile krystallinisch aus dem Aether ab.

Die Verbindung ist schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol; sie löst sich dagegen leichter in heissem Alkohol, aus welchem sie sich am besten umkrystallisieren lässt.

Der Harnstoff schmilzt bei 173°.

Analyse des im Vacuum getrockneten Körpers:

I. 0,2064 g Substanz lieferten 0,3836 g CO_2 und 0,1573 g H_2O.

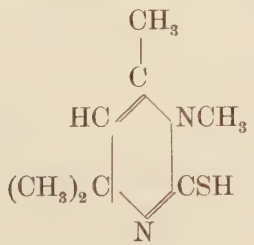
II. 0,2161 g gaben bei $25^1/_2{}^0$ und 764,5 mm Bar. 28,6 cc N.

III. 0,3088 g ergaben 0,3809 g $BaSO_4$.

Berechnet für: $C_8H_{16}N_2OS$	Gefunden:
C : 51,06%	50,76%
H : 8,51 -	8,47 -
N : 14,89 -	14,88 -
S : 17,00 -	16,93 -

Anhydrodiacetonmethylthioharnstoff.

Tetra-methyl-dihydro-pyrimidin-sulfhydrat.



Der Diacetonmethylthioharnstoff wurde in Wasser unter Zusatz von etwas Alkohol gelöst, und Salzsäure hinzugefügt. Es scheiden sich glänzende Tafeln der Anhydroverbindung aus, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 154° schmelzen.

Analyse des im Vacuum getrockneten Körpers:

I. 0,2014 g Substanz lieferten 0,1484 g H_2O und 0,4189 g CO_2.

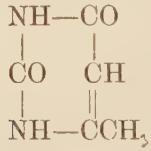
II. 0,1787 g ergaben bei 26° und 740 mm Bar. 26,8 cc N.

Berechnet für $C_8H_{14}N_2S$:	Gefunden:
C : 56,47%	56,72%
H : 8,23 -	8,18 -
N : 16,47 -	16,18 -

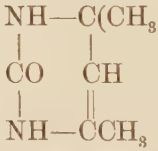
II.

Vergleicht man die Formel II des Anhydrodiacetonharnstoffs mit derjenigen des von Behrend aus Acetessigester und Harnstoff dargestellten Methyluracils[1], so sieht man, dass sich die beiden Verbindungen nur dadurch unterscheiden, dass im Methyluracyl an der Stelle ein Sauerstoffatom sich befindet, wo in dem Anhydrodiacetonharnstoff das eine Kohlenstoffatom zwei Methylgruppen trägt.

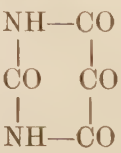
I.



II.

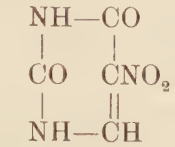


Es schien darum nicht ausgeschlossen, durch Oxydation den Diacetonharnstoff in Derivate des Uracyls, oder durch vollständige Oxydation in Alloxan



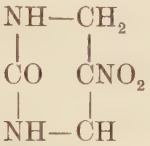
1. Behrend, A 229, 1.

überzuführen. Andererseits war es vielleicht auch möglich, den Diacetonharnstoff durch gleichzeitige Nitrierung und Oxydation in einen ähnlichen Körper wie das Nitrouracyl



überzuführen, welches seinerseits durch diese beiden Prozesse aus dem Methyluracyl entsteht.

Es wäre vielleicht möglich gewesen, aus dem Anhydrodiacetonharnstoff die Verbindung



zu gewinnen, die dann als Ausgangspunkt zu synthetischen Versuchen in der Harnsäure resp. Xanthinreihe hätte dienen können.

Die Oxydationsversuche mit dem Anhydrodiacetonharnstoff hatten indessen keinen Erfolg, da sich derselbe als ziemlich wenig stabil dem angewandten Oxydationsmittel gegenüber erwies, und immer eine völlige Zersetzung des Moleküls eintrat. Dagegen gelang es, den Diacetonharnstoff in ein Nitroprodukt überzuführen, allerdings von ganz anderem Charakter als das Nitrouracyl.

Wenn man den Anhydrodiacetonharnstoff mit einem Gemisch von konzentrierter Salpetersäure und Schwefelsäure behandelt, so wird er nitriert und zwar treten drei Nitrogruppen in das Molekül ein, ohne dass gleich-

zeitig eine Oxydation der Methylgruppen wie beim Methyluracyl erfolgt.

Der Tri-nitro-diacetonharnstoff ist eine starke zweibasische Säure, die prachtvoll krystallisierte, gelb bis braun gefärbte, sehr explosive Salze bildet.

Es wurde dann versucht, diesen Nitrokörper durch weitere Oxydation mit verdünnter Salpetersäure in einen der oben gesagten Körper oder einen diesen ähnlichen Körper überzuführen, indessen gleichfalls ohne Erfolg. Es entstand hierbei eine Verbindung der Zusammensetzung $C_4H_7NO_2$, woraus zu ersehen war, dass der in dem ursprünglichen Körper jedenfalls noch vorhandene sechsgliedrige Ring zerstört war. Als Zwischenprodukt der Oxydation des Tri-nitro-diacetonharnstoffs gelang es noch eine Säure von der Zusammensetzung $C_6H_9N_3O_4$ zu erhalten.

Tri-nitro-anhydrodiacetonharnstoff.

$C_7H_9N_2O(NO_2)_3$.

Man trägt ungefähr 5 g des Anhydrodiacetonharnstoffs fein gepulvert in ein Gemisch von 20 cc kon. Schwefelsäure und 15 cc rauchender Salpetersäure ein, indem man für gute Kühlung des Nitrirungsgemisches sorgt. Der Harnstoff löst sich dann fast ohne Gasentwickelung auf und es entsteht schliesslich eine dunkel braunrot gefärbte Flüssigkeit. Man erhitzt diese nun, am besten in einem Becherglas, unter beständigem Umschwänken auf einem Drahtnetz über freier Flamme bis zum Eintritt einer gelinden Gasentwickelung. Nun entfernt man die Flüssigkeit von der Flamme und lässt die Reaktion, die von einer sich rasch steigernden, schliesslich stürmischen Entwickelung roter Dämpfe begleitet ist, von selbst sich vollenden.

Nach dem Abkühlen versetzt man die Flüssigkeit mit ungefähr dem dreifachen Volumen Wasser, wodurch das Nitroprodukt als gelb-weisser krystallinischer Niederschlag ausgeschieden wird. Um die Abscheidung möglichst vollständig zu bewirken, lässt man die Flüssigkeit vorteilhaft einige Zeit in der Kälte stehen.

Der Nitrokörper wird am besten aus Methylalkohol umkrystallisiert. Er wird dann in fast farblosen seideglänzenden Nadeln erhalten, welche beim Erhitzen wie Schiessbaumwolle abbrennen.

Analyse der im Vacuum getrockneten Verbindung:

I. 0,2570 g Substanz lieferten 0,2879 g CO_2 und 0,0805 g H_2O.

II. 0,2203 g gaben 0,2497 g CO_2 und 0,0705 g H_2O.

III. 0,2086 g ergaben 0,2362 g CO_2 und 0,0690 g H_2O.

IV. 0,1876 g lieferten bei 18° und 754,5 mm Bar. 41,2 cc N.

V. 0,1405 g gaben bei 20° und 759 mm Bar. 31,0 cc N.

Berechnet für $C_7H_9N_2O(NO_2)_3$:	Gefunden:		
	I.	II.	III.
C : 30,54 %	30,50 %	30,91 %	30,88 %
H : 3,27 -	3,57 -	3,57 -	3,67 -
N : 25,45 -	25,17 -	25,25 -	—

Wie sich aus diesen Zahlen ergiebt, sind in dem Anhydrodiacetonharnstoff an Stelle von drei Wasserstoffatomen drei Nitrogruppen getreten.

An welcher Stelle diese Substitution erfolgt, bleibt unentschieden. Es ist sowohl an eine Nitrierung der Wasserstoffatome am Kohlenstoff wie am Stickstoff denkbar. Der Tri-nitrokörper ist in kaltem Methylalkohol schwer löslich, und dasselbe ist beim Aethylalkohol der

Fall, doch ist die Löslichkeit der Verbindung in diesem erheblich grösser als in jenem.

Die Lösungen besitzen eine gelbe Farbe. Wasser nimmt den Körper in der Kälte nur wenig auf, beim Kochen damit tritt allmählich eine Zersetzung ein.

Der Tri-nitro-diacetonharnstoff ist eine starke zweibasische Säure, die sich in Alkalien und Ammoniak leicht mit dunkelgelber Farbe auflöst.

Bariumsalz des Nitrokörpers.

$C_7H_7N_2O(NO_2)_3Ba + 3H_2O$.

Fügt man zu einer Lösung des Nitrokörpers in Ammoniak eine Lösung von Bariumchlorid, so fällt (besonders nach dem Reiben der Gefässwandungen mit einem Glasstab) ein voluminöser Niederschlag von gelblich-roten Nadeln, das Bariumsalz des Nitrokörpers, aus.

Durch Umkrystallisieren aus heissem Wasser erhält man die Verbindung rein. Das Salz enthält drei Moleküle Krystallwasser, die ohne Zersetzung der Verbindung auszutreiben sind.

Analyse des im Vacuum getrockneten Körpers:

I. 0,2170 g Substanz lieferten 0,1246 g CO_2 und 0,0621 g H_2O.

II. 0,3089 g gaben 0,2097 g CO_2 und 0,0795 g H_2O.

III. 0,1325 g ergaben bei 20° und 762,5 mm Bar. 17,4 cc N.

IV. 0,1726 g lieferten bei 20° und 768 mm Bar. 22,6 cc N.

V. 0,2275 g gaben 0,1160 g $BaSO_4$.

VI. 0,2098 g ergaben 0,1076 g $BaSO_4$.

VII. 0,2212 g lieferten 0,1112 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_7H_7N_2O(NO_2)_3Ba + 3H_2O$:	Gefunden: I.	II.	III.
C : 18,10 %	—	18,48 %	—
H : 2,80 -	—	2,86 -	—
N : 15,06 -	15,07 %	15,06 -	—
Ba : 29,58 -	29,71 -	29,81 -	29,24 %

Das Bariumsalz ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich, leichter in heissem, doch trübt sich eine solche Lösung beim Kochen allmählich, wahrscheinlich unter Abscheidung von Bariumcarbonat. Beim Umkrystallisieren darf deshalb das Salz nicht allzulange in der heissen Lösung gehalten werden.

Getrocknet stellt das Salz voluminöse feurig-rotgelbe Nadeln dar, die beim Erhitzen heftig explodieren. Das Silbersalz des Tri-nitro-anhydrodiacetonharnstoffs erhält man als braune Krystalle, die noch stärker explodieren als das Bariumsalz.

Verbindung $C_6H_9N_3O_4$.

Kocht man den Tri-nitro-anhydrodiacetonharnstoff mit wenig Wasser längere Zeit am Rückflusskühler, so löst er sich unter Gasentwickelung auf. Dampft man nun diese so entstandene Flüssigkeit vorsichtig, am besten im Vacuum, ein, so krystallisiert ein neuer Körper aus. Derselbe zeigt keine explosiven Eigenschaften mehr.

Er wird durch Umkrystallisieren aus heissem Wasser in fast farblosen, schiefabgeschnittenen Prismen vom Schmelzpunkt 214° erhalten.

Die Analyse giebt auf die Formel $C_6H_9N_3O_4$ stimmende Zahlen.

Analyse des im Vacuum getrockneten Körpers:

I. 0,2257 g Substanz lieferten 0,3210 g CO_2 und 0,0981 g H_2O.

II. 0,1538 g gaben bei 754 mm Bar. und 22° 30,5 cc N.

Berechnet für $C_6H_9N_3O_4$:	Gefunden:
C : 38,50 %	38,74 %
H : 4,81 -	4,84 -
N : 22,46 -	22,28 -

Die Verbindung ist eine einbasische Säure, deren in Wasser ziemlich schwer lösliches Bariumsalz die Zusammensetzung $(C_6H_8N_3O_4)_2Ba + 2H_2O$ zeigt.

Analyse des im Vacuum getrockneten Salzes:

I. 0,3078 g Substanz lieferten 0,3008 g CO_2 und 0,1090 H_2O.

II. 0,1676 g gaben bei 19° und 759 mm Bar. 23 cc N.

III. 0,2322 g ergaben 0,0981 g $BaSO_4$.

Berechnet für $(C_6H_8N_3O_4)_2Ba + 2H_2O$:	Gefunden:
C : 26,42 %	26,59 %
H : 3,67 -	3,92 -
N : 15,41 -	15,39 -
Ba : 25,14 -	24,82 -

Eine Stickstoffbestimmung des durch Erhitzen von Krystallwasser befreiten Salzes lieferte folgendes Resultat:

I. 0,1792 g Substanz lieferten bei 17° und 751 mm Bar. 26 cc N.

Berechnet für $(C_6H_8N_3O_4)Ba$:	Gefunden:
N : 16,50 %	16,49 %

Verbindung $C_4H_7NO_2$.

Kocht man den Körper $C_6H_9N_3O_4$ mit verdünnter Salpetersäure, so geht er unter lebhafter Entwickelung von braunen Dämpfen in Lösung.

Dampft man nach Beendigung der Gasentwickelung die Lösung im Vacuum ein, so krystallisiert ein schwach gefärbter Körper aus. Derselbe ist sehr leicht löslich in Wasser. Man kann ihn durch wiederholtes Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol reinigen und erhält schliesslich ein schneeweisses Krystallpulver.

Der Schmelzpunkt liegt bei 222°.

Die Analyse ergab für den Körper die Zusammensetzung $C_4H_7NO_2$.

Analyse des im Vacuum getrockneten Körpers:

I. 0,1414 g Substanz lieferten 0,2458 g CO_2 und 0,0906 g H_2O.

II. 0,2332 g gaben bei 17° und 753 mm Bar. 28 cc N.

III. 0,2140 g ergaben bei 750 mm Bar. und 17° 26,5 cc N.

Berechnet für $C_4H_7NO_2$:	Gefunden:	
	I.	II.
C : 47,52%	47,40%	—
H : 6,93 -	7,11 -	—
N : 13,80 -	13,80 -	14,15%

Dieselbe Verbindung kann man auch direkt aus dem Tri-nitro-anhydrodiacetoncarbamid erhalten, wenn man letztere mit verdünnter Salpetersäure erhitzt.

Am besten bekommt man die neue Verbindung folgendermassen:

Man löst die Tri-nitro-verbindung in Wasser auf, erhitzt zum Sieden, fügt dann soviel kon. Salpetersäure hinzu, dass eine ungefähr 10 prozentige Säure entsteht, und erhitzt weiter. Es fällt zunächst ein Niederschlag aus, der sich aber bald wieder unter heftiger Gasentwickelung löst. Das Kochen darf dann nicht länger als 5 Minuten fortgesetzt werden.

Die erhaltene Lösung wird darauf in der gegebenen Weise weiter behandelt.

Die Verbindung $C_4H_7NO_2$ reduziert beim Erwärmen ammoniakalische Silberlösung unter Spiegelbildung, liefert mit Hydroxylamin ein bei 231°—233° schmelzendes, schön krystallisierendes Oxim, und mit Phenylhydrazin ein bei 219° schmelzendes Hydrazon.

Von einer weiteren Untersuchung dieser Verbindung wurde abgesehen.

Die experimentellen Untersuchungen zu der vorliegenden Arbeit wurden im I. chemischen Universitätslaboratorium zu Berlin von Januar 1896 bis Januar 1897 ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, dem Leiter des Laboratoriums, Herrn Prof. Dr. E. Fischer, für sein liebenswürdiges Entgegenkommen meinen aufrichtigen Dank auszusprechen.

Insbesondere bin ich dem Herrn Privatdocent Dr. W. Traube, auf dessen Anregung die vorliegenden Untersuchungen ausgeführt wurden, für die gütige Unterstützung und die bereitwillig erteilten Ratschläge vielen Dank schuldig.

Thesen.

I.

Der Kohlenstoff ist schon in der Kohle als sechsgliedriger Ring vorhanden.

II.

Die Assimilation des elementaren Stickstoffs von Seiten mancher Pflanzen ist sehr wahrscheinlich.

III.

Für die Naturforschung ist der Empirismus geeigneter als der Rationalismus.

Vita.

Natus sum, Henricus Guilelmus Fridericus Lorenz, Springfieldensis, in republica Ohioensi, U. S. A., die XXVII mensis Aprilis anni h. s. LXXII, patre Leopoldo Henrico matre Margarethe e gente, cui nomen est Seibert, quos adhuc vivere magnopere laetor.

Fidei addictus sum evangelicae. Domi academiam Wittenbergicam frequentavi atque testimonium maturitatis adeptus titulo graduque Baccalaurei in Artibus anno h. s. XCIII ornatus sum, deinde anno h. s. XCVI Magister Artium nominatus sum.

Ut studia mea finirem in Germaniam anno h. s. XCIII me contuli. Primum per unum semestre in universitate praeclara Tubingensi studiis chemicis, mineralogicis, philosophicis me dedi.

Deinde per septem semestria in universitate Berolinensi civibus academicis adscriptus studiis cum physicis, botanicis, philosophicis tum chemicis operam dedi.

Docuerunt me viri illustrissimi et doctissimi Tubingenses: Lothar Meyer (†), K. Seubert, Sigwart, Branco, Kugler;

Berolinenses: Blasius, E. Fischer, Gabriel, de Gneist (†), van't Hoff, Paulsen, Pringsheim, Rimbach, Runze, Schmoller, Schwendener, Simmel, W. Traube, de Treitschke (†), Wagner, Warburg, Zeller.

Exercitationibus interfui in laboratoriis virorum praeclarissimorum Blasius, E. Fischer, Lothar Meyer (†), K. Seubert, Schwendener, Warburg.

Quibus omnibus viris optime de me meritis gratias ago semperque habebo quam maximas.